

Elektroforézis erős elektromos terekben

043360 sz. OTKA téma (2003-2007)

ZÁRÓJELENTÉSE

A klasszikus elméletekben leírt és sokoldalúan tanulmányozott elektroforézist (ef) széleskörűen alkalmazzák felületek, sejtek jellemzésére, biokolloidok és fehérjék szétválasztására, diszpergált részecskék eltávolítására folyadékokból, elektroforetikus védőrétegek felvitelére felületekre, stb. Tanulmányozták különböző természetű és méretű részecskék mozgását néhány V/cm-től néhány tíz V/cm feszültségű elektromos terekben mind vizes mind nem-vizes közegekben. A kísérleti adatok aránylag jó összhangban vannak a klasszikus Smoluchowski elmélet következtetéseivel /1, 2/.

Az elektroforézis lineáris, ha a részecskék vándorlási sebessége egyenesen arányos a külső tér feszültségével. Csak gyenge elektromos terekben (néhány V/cm) figyelhető meg. A térerősség növekedésével a lineáris függőségtől való eltérés egyre erősebb, ami az elektromos kettősréteggel (EKR) kölcsönhatásban lévő külső tér torzulásának eredménye. E torzulást a kettősréteg diffúz és sűrű (Stern) részének elektromos térben bekövetkező deformációja, valamint pótlólagos, ún. polarizációs töltések felszabadulása okozza. A térerősség növekedésével a polarizált töltések sűrűsége növekszik, míg az egyensúlyi töltések (melyek nem esnek a külső tér hatása alá) sűrűsége állandó marad. Ebben az esetben a nem-lineáris erők szerepe, melyek a nem-egyensúlyi erőter és a polarizált töltések kölcsönhatásának következtében jön létre, egyre nő, tehát a nem-lineáris *ef* részesedése a lineáris elektroforézis háttérén megnövekszik. Ez a felismerés vezetett el minket ahhoz, hogy a nem-lineáris elektroforézist alkalmazzuk az EKR finom szerkezetének vizsgálatára, a Stern-réteg viselkedésének megismerésére. A nem-lineáris elektroforézis a kettősréteg azon paraméterei iránt érzékeny, melyek meghatározzák az EKR labilitását, képességét deformálódni a külső elektromos térben.

A nem-lineáris elektroforézis új elmélete

Mint említettem, az elektroforézis lineáris, ha részecskék *ef* sebessége egyenesen arányos a külső elektromos tér erősségével:

$$V_{ef} = \mu_{ef} E \quad (1)$$

Ez az összefüggés csak gyenge elektromos terekben érvényes. A térerősségtől független ef mobilitás μ_{ef} ($=V/E$), az elektromos kettősréteg paramétereinek, elsősorban a felületi vezetőképesség és zéta-potenciál értékének, valamint a környező elektrolit koncentrációjának és viszkozitásának függvénye. A μ_{ef} számítása az elektroforézis elméletének célja. Az E növekedésével a térerősségtől függő nem-lineáris effektusok egyre nagyobb szerepet kapnak, ami az $V_{ef} = \mu_{ef} E^n$ függvény kitevőjének növekedésében jelentkezik:

$$V_{ef} = \mu_{ef} E^n, \text{ ahol } n > 1 \quad (2)$$

Szimmetria megfontolások alapján könnyű kimutatni, hogy a μ - csak az E páratlan hatványainak függvénye, a páros hatványok hiányoznak. Ez abból következik, hogy a külső elektromos tér irányának megváltozása csak az ef irányának változásához vezet, de nem változtatja meg az ef sebesség abszolút értékét. Tehát:

$$V_{ef} = \mu_{(1)} E + \mu_{(3)} E^3 \quad (3),$$

ahol a $\mu_{(1)}$ és $\mu_{(3)}$ koeficiensek függetlenek a tér erősségétől.

A „köbös” elektroforézist jellemző $\mu_{(3)}$ számítására alkalmas összefüggést vezettünk le, amely vékony EKR és szimmetrikus $z^+ = z^- = 1$ elektrolit esetében érvényes. A részleteket lásd a [3] publikációnkban. A problémát sorozatos közelítés módszerével oldottuk meg, felhasználva a (kis) E paraméter hatványa szerint haladó sorba fejtést. Első lépésben figyelembe vettük a külső tér hatását az EKR ionjainak eloszlására, ami az elektrolit-koncentráció és elektromos potenciál egyensúlyi eloszlástól való eltéréséhez vezet (ezek az eltérések $\sim E$), majd számoltunk a tér által indukált potenciál- és koncentráció -változások egymásra való hatásával ($\sim E^2$). Eredmény: a részecske EKR egészének eltérése az elektromosan neutrálistól.

A részecske “nettó” töltésének megjelenése a környező elektrolit-oldatban a külső elektromos tér és ennek a töltésnek a kölcsönhatásából létrejött hajtóerő megjelenéséhez vezet. Ez a nem-lineáris elektroforézis részesedésének (amely arányos a térerősség harmadik hatványával) jelentős növekedésével párosul. Az a

körülmény, hogy a nem-lineáris elektroforézis fent leírt komponense az erős tér hatására megjelent “nettó erő” következménye, elkülöníti ezt a lineáris elektroforézistől, amely a tér hatására az EKR hasadása során bekövetkező “csúszás” eredménye, zero “nettó” erő feltételnél. Kimutattuk, hogy a nem-lineáris elektroforézis “erő” komponense leírható a részecskék ζ -potenciáljának figyelembe vétele nélkül (ami a klasszikus, standard modell fő paramétere), de figyelembe véve az EKR polarizációra való képességét jellemző ún. Dukhin paramétert (Du számot) /1, 2, 4/:

$$Du = \frac{K^\sigma}{K_m a} \quad (4)$$

ahol K^σ a felületi vezetőképesség, K_m a közeg vezetése, és a a részecskék sugara. A Du szám egy dimenzió-nélküli paraméter, ami a részecske elektromos kettősrétegének a külső térre adott válaszát jellemzi /3, 4/.

Szimmetrikus elektrolit esetében $z^+ = z^- = 1$ és $D^+ = D^-$ ($t^+ = 1/2$), feltételnél az egyszerűsített végső összefüggés az alábbi egyenlettel fejezhető ki /3/:

$$\mu_{eph}^3 = -a^2 z^+ z^- \frac{e}{3kT} \varepsilon_m \frac{Du}{1 + 2Du} \quad (5)$$

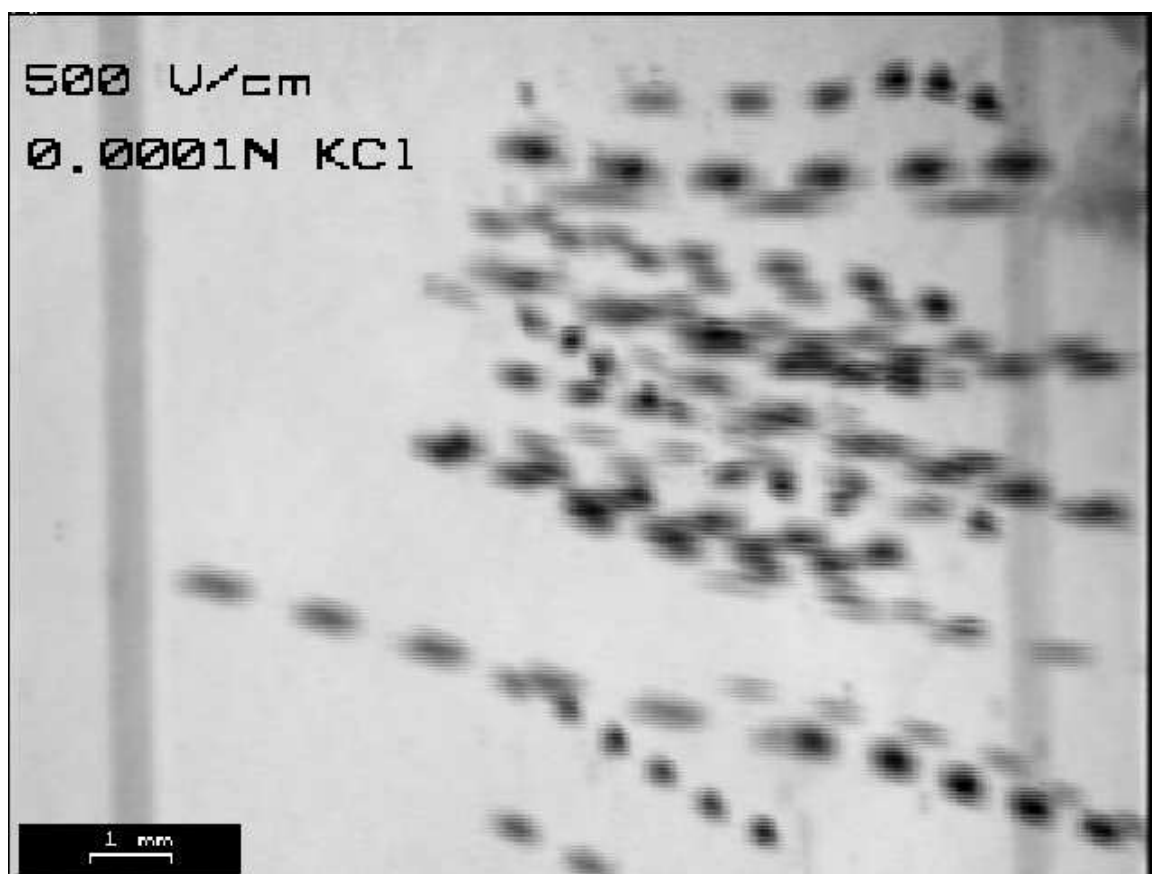
A (5) egyenlet gömb alakú, vékony elektromos kettősréteggel rendelkező részecskék “köbös” elektroforetikus mozgékonyágát adja meg szimmetrikus elektrolit-oldatokban a Du -szám függvényében, függetlenül a vékony EKR egyéb paramétereitől.

Mérési módszer

Új, automatikus, szoftver-vezérelt képelemzésen alapuló módszert dolgoztunk ki a nagyméretű részecskék gyors elektroforetikus mozgás-sebességének megfigyelésére erős elektromos terekben. A módszer lényege a részecskék szedimentációs ülepedés irányától való elhajlás mértékének meghatározása nyitott elektroforetikus cellában. E célból a fényforrást, az elektroforetikus-cellát, és a cellára fókuszált tv-kamerát egy optikai padra szereltük. A cella egy 15 mm széles és 1,5 mm mély, átlátszó műanyagból készült, melynek két oldalán a krómnikkel elektródák 5-5 mm átmérőjű elektródtartókban helyezkednek el. A tv-kamerát úgy fókuszáltuk a cellára, hogy az teljes szélességben (15 mm) látható legyen. A mérések áteső fényről

valósultak meg olyan mozgókép-rögzítésnél, ami másodpercenként legalább 5 felvételt tudott készíteni. A sorozatfelvételek elkészítéséhez video-magnetofont alkalmaztunk: először a jelenséget videóra rögzítettük, majd a felvett mozgóképet visszajátszva, képkockáinként kimerevítve digitalizáltuk a pillanatfelvételeket. Az egyes képkockákat összemásolva végül sorozatfelvételt kaptunk az egyes részecskék által megtett útról. A mérésekhez rövid, kb. 1-2 másodperces 50-500 V/cm erősségű elektromos-impulzusokat alkalmaztunk, hogy csökkentsük az erős elektromos terekben fellépő nemkívánatos jelenségek, - pl. a cella-felmelegedés, turbulencia, gázképződés elektródákon - zavaró hatását. A módszer részletes leírása a /2, 5, 6/ publikációnkban található.

Az 1. ábra- a fent leírt módszerrel meghatározott- grafitrészecskék szedimentációs ülepedési irányától való elhajlását mutatja be 500 V/cm erősségű elektromos térben, amely alapján nagy pontossággal tudtuk számítani a gyorsan mozgó részecskék elektroforetikus sebességét.



1.ábra. Grafitrészecskék ülepedési irányától való horizontális elhajlása 500 V/cm erősségű elektromos térben.

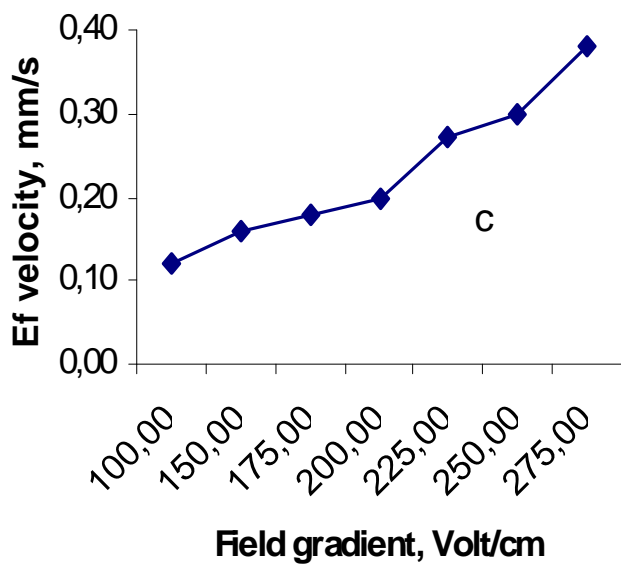
Kísérleti eredmények

1. Szervetlen szuszpenziók elektroforézise erős elektromos terekben

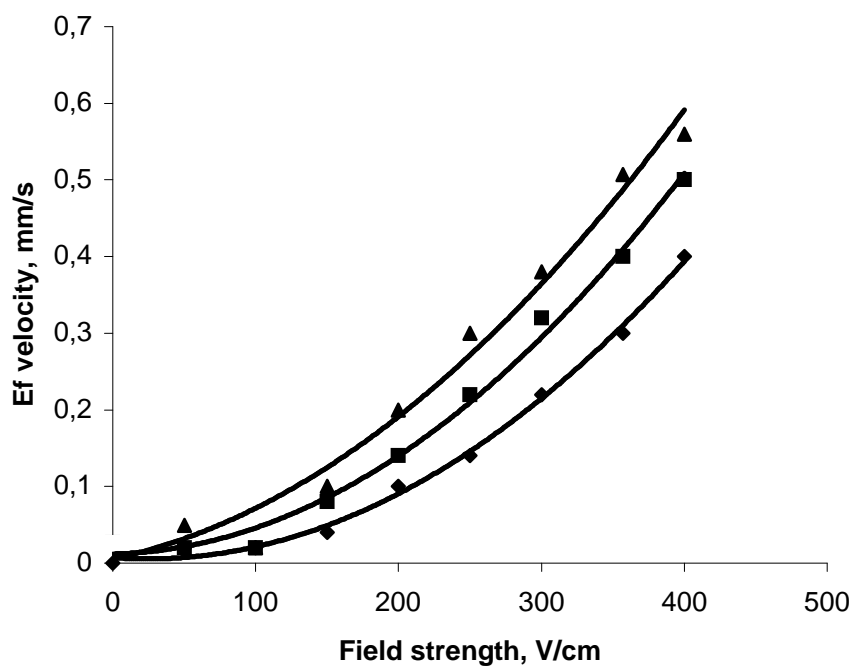
A kidolgozott képelemző rendszer és módszer segítségével részletesen mértük homodiszperz polisztirol ($d=30$ mkm), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (átlag $d=250$ mkm) és grafit részecskék (kb. 30×50 mkm átmérőjű) és ezek szedimentációval frakcionált mintáinak elektroforézisét a térerősség, a részecskeméret és az elektrolit-koncentráció függvényében [3, 7, 8]. Az ionerősséget KCl oldatokkal állítottuk be. Néhány jellegzetes eredményt a 2-5 ábrákon mutatok be. Közös vonása az elektroforetikai méréseknek a $V(E)$ függvények kezdeti szakaszaiban megfigyelhető lineáris növekedés, melyet az ef sebesség 100-200 V/cm térerősségeknél bekövetkező meredekebb emelkedése követ. Ez azt jelenti, hogy 100-200 V/cm-nél erősebb terekben jelentős nem-lineáris effektusok figyelhetők meg. Ezekben az (erős) elektromos terekben a részecskék elektroforetikus sebessége igen jelentős, mm/sec nagyságrendű, jó összhangban az kidolgozott elmélet jóslataival (erős terekben $V_{ef} \sim E^3$). Az ef sebességnek a térerősség növekedésével bekövetkező hirtelen növekedése különböző gradienseknél figyelhető meg: kb. 100 V/cm a polisztirol részecskékénél mind desztillált vízben, mind elektrolit-oldatokban és kb. 200 V/cm aluminium-oxid és grafit részecskék esetében.

A kifejlesztett elméletet mennyiségileg polisztirol részecskék elektroforézise mérései alapján teszteltük. A ef sebesség kísérleti értékeit desztillált vízben és 5 mmol/l KCl oldatban a 4., illetve 5. ábra pontjai mutatják, míg a folytonos vonalak a fenti elmélet által számított görbéket jelentik. Az utóbbiak $Du=0.194$ (4. ábra) és $Du=0.136$ (5. ábra) értékeknek felelnek meg. Látható az elméleti és kísérleti értékek közötti jó összhang. A lineáris elektroforetikus mozgékonyságok megfelelően $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V s})$ és $0,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V s})$ -nek adódtak.

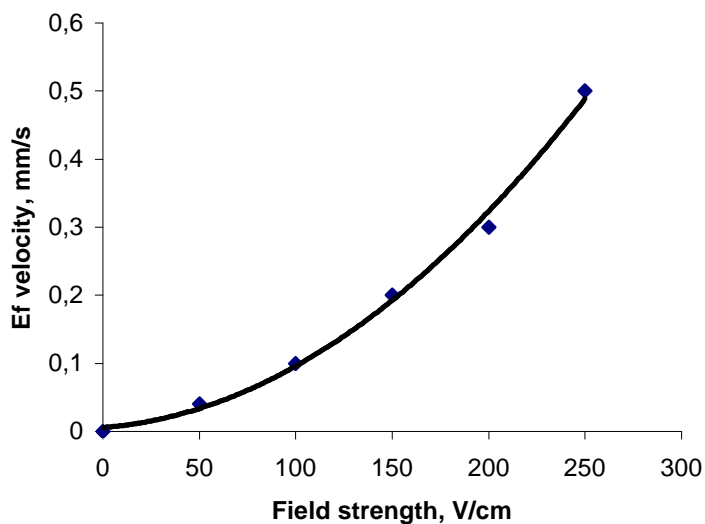
Látható továbbá, hogy a részecske-méret növekedésével a részecskék ef sebessége jelentősen növekszik, éles ellentétben az elektroforézis klasszikus Smoluchowsky-féle elméletének következtetéseivel (amely szerint a V_{ef} független a részecskék méretétől és alakjától), de jó összhangban az általunk kifejlesztett elmélettel ($V_{ef} \sim a^2$)



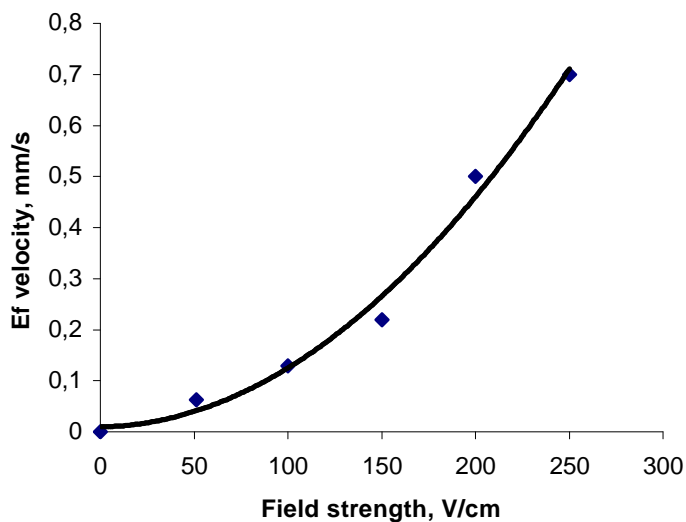
2. ábra. Al_2O_3 részecskék ef sebessége desztillált vízben a térerősség függvényében.



3. ábra. Polisztirol részecskék ef sebességének függése az elektromos tér erősségétől: 22 μm átmérőjű részecskék (alsó görbe), 30 μm átmérőjű részecskék (középső görbe) és 50 μm átmérőjű részecskék (felső görbe). A részecskék 1 mg/m^2 adszorbeált PEO-t tartalmaztak.



4.ábra. Polisztirol részecskék ($d=30\text{ }\mu\text{m}$) elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől desztillált vízben. Pontok- kísérlet, folyamatos vonal- elméletileg számított görbe.

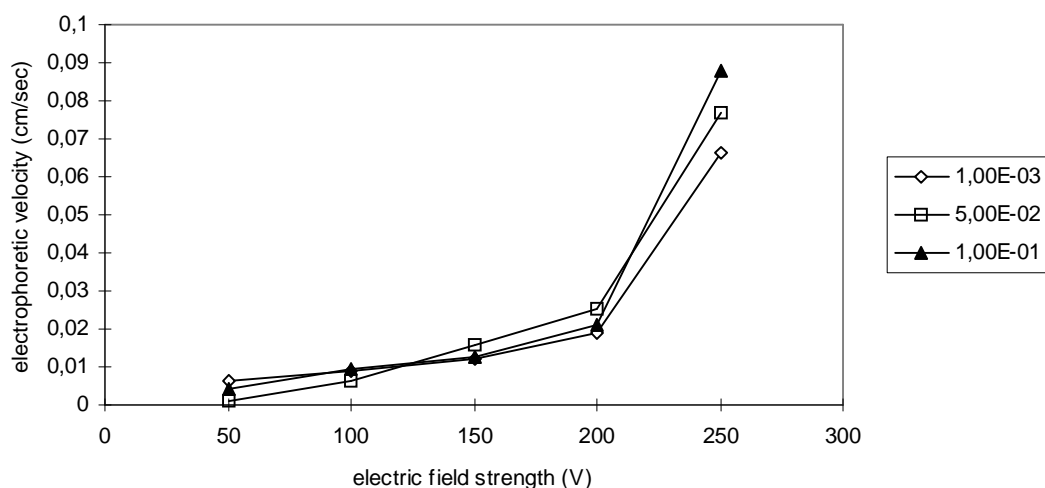


5.ábra. Polisztirol részecskék ($d=30\text{ }\mu\text{m}$) elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől 5 mmol/l KCl oldatban. Pontok- kísérlet, folyamatos vonal- elméletileg számított görbe.

2. Biokolloidok elektroforézise erős elektromos térben

A problémát *Saccharomice Cerevisiae* élesztősejtek és *E. Coli* baktériumsejtek elektroforézise alapján vizsgáltuk [3, 7]. A fent leírt módszerrel

mértük a sejtek elektroforetikus sebességét a térerősség (5- 500 V/cm tartományban) és az oldat elektrolit- tartalma függvényében. A példaképpen 6. ábrán bemutatott kísérleti adatok alapján látható, hogy a kb. 100 V/cm feszültségig megfigyelhető „sebesség-térerősség” függvény „klasszikus” lineáris szakasza után az ef sebesség rohamosan növekszik. Az utóbbi tartományban - hasonlóan a szervesen diszperziók esetében megfigyelt törvényszerűség szerint - jó közelítéssel az $V_{ef} \sim E^3$ összefüggés érvényesül. Tehát kísérleteink azt bizonyítják, hogy az a nem-lineáris elektroforézis általunk kifejlesztett elmélete jól írja le a biokolloidok erős elektromos terekben megvalósuló elektroforézisét is.



6. ábra. *Saccharomyces Cerevisiae* sejtek elektroforetikus sebessége a külső elektromos tér erősségének függvényében 1 mmol/l KCl (1), 50 mmol/l KCl (2) és 100 mmol/l KCl (3) jelenlétében. Az elektródák közötti távolság 2 cm

3. Polimer-adszorpció hatása diszpergált részecskék elektroforézisére erős elektromos terekben

Fent láthattuk, hogy az erős elektromos terekben megvalósuló „köbös” elektroforézis a felületi vezetőképesség függvénye, míg a gyenge terekben megfigyelhető elektroforézist elsősorban a zéta- potenciál értéke, azaz a hasadási sík lokalizációja határozza meg. Polimer nélküli és adszorbeált polimert tartalmazó diszpergált részecskék zéta- potenciáljának gyenge elektromos terekben megvalósított

mérései alapján meghatározható a nem-ionos polimerek rétegvastagsága szilárd felületeken /9, 10/. Ez abból következik, hogy az adszorbeált makromolekulák oldatba benyúló hosszú hurkait és láncvégeit képző szegmensek gátolják az oldószer (víz) szabad áramlását. Ennek eredményeként a polimer-réteg a hasadási síkot az oldat felé olyan távolságra tolja el, ami megfelel a hidrodinamikailag immobil réteg vastagságának. Ez a vastagság néhány vagy akár néhány tíz nm-t is elérhet. Ugyanakkor- mint régebben kimutattuk /9, 10/- a nem-ionos polimerek nem változtatják meg lényegesen a részecskék felületi töltéssűrűségét és a polimer-réteg belsejében elhelyezkedő EKR ionjainak mobilitását. Tehát, a felületi vezetőképesség a polimer-adszorpció során csak kismértékben változik meg a felületi áram konvektív összetevőjének (kis) hozzájárulása következtében. Ily módon, figyelembe véve az adszorbeált polimerek jelentős hatását a részecskék zéta-potenciál értékére és gyenge hatását a felületi vezetőképességére, várható, hogy a polimerrel borított részecskék különbözőképpen fognak viselkedni gyenge és erős elektromos terekben, nevezetesen: a polimer-adszorpció növekedésével várható ez elektroforetikus sebesség jelentős csökkenése gyenge terekben és csak kismértékű változása erős terekben, ahol a „köbös” elektroforézis dominál. Ebben a témában irodalmi adatok nem találhatók.

Kutatásunk e részében részletesen vizsgáltuk az adszorbeált polietilén-oxid, $M=3 \times 10^6$ (PEO), polietilén- glikol, $M=6 \times 10^3$ (PEG) és polivinil-pirrolidon, $M=9 \times 10^4$ (PVP) hatását a fent leírt polisztirol, grafit és $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ részecskék elektroforézisére erős elektromos terekben. Mértük az elektroforetikus sebességének az alkalmazott elektromos gradiens, a részecskeméret és az adszorbeált polimer mennyiségétől való függését.

3.1. Polimer-adszorpció és elektroforézis gyenge elektromos terekben

Célszerű az adszorbeált polimernek a részecskék erős terekben megvalósuló elektroforézisére gyakorolt hatását összehasonlítani a polimerrel borított részecskék elektroforézisére gyenge elektromos terekben. Itt, mint említettem, minőségi különbségek várhatók.

Részletesen vizsgáltuk különböző molekulatömegű nemionos PEO és PVP adszorpciójának hatását polisztirol és grafit részecskék elektroforetikus sebességére 6

V/cm erősségű (gyenge) elektromos térben (7. és 8. ábrák). Kísérleteink azt mutatják, hogy az említett polimerek adszorpciós izotermái ún. "nagy affinitású" jellegűek, melyek kis koncentrációknál az összes bevitt polimer elnyelésével, majd nagyobb koncentrációknál azonnal bekövetkező telítési szakasz elérésével jellemezhetők. Nagy molekulatömegű PEO ($M=2.6 \times 10^6$) maximális adszorpciója PS és grafit részecskéken megfelelően 1.0 mg.m^2 és 0.8 mg.m^2 ér el. Az adszorbeált mennyiség a molekulatömeg emelkedésével növekszik. Mint az 7. és 8. ábrákból látható, a hozzáadott polimer kis mennyiségben is (ami kb. $<0.1 \text{ mg.m}^2$ adszorbeált PEO-t felel meg) lényegesen csökkent mind a PS, mind a grafit részecskék zéta-potenciál értékét. Például, a PS részecskék zéta-potenciálja a PEO adszorpciójának 0-tól 1 mg.m^2 -ig való növekedésével kb. 110 mV-tól 10 mV-ig csökken (7. ábra).

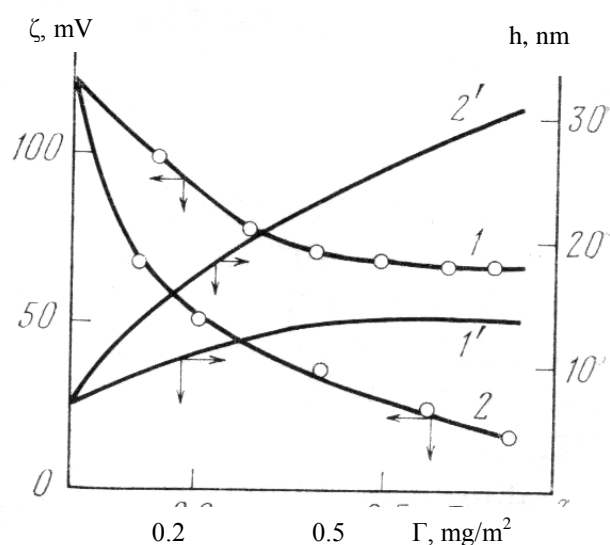
Hasonló effektusokat figyeltünk meg grafitrészecskék esetében is: a zéta-potenciál 50 mV-tól kb. 5 mV-ig való csökkenését a PEO adszorpciójának növekedésével 0-tól 0.8 mg.m^2 -ig (8. ábra). Jó összhangban az adszorpciós mérések eredményeivel, minél nagyobb a minta M értéke, annál jelentősebb a zéta-potenciál csökkenés. Figyelembe véve azt a körülményt, hogy a polimer-adszorpció nem változtatja meg számottevően a részecskék felületi töltéssűrűségét és az ionok eloszlását az EKR-ben /9, 10, 11/, az elektrokinetikai mérések alapján kiszámoltuk a PEO és PVP rétegek "elektrokinetikai" vastagságát a vékony elektromos kettősrétegben lévő ion-és potenciál egyensúlyi eloszlás klasszikus egyenlete alapján /1/:

$$e^{\kappa h} = \tanh(ze\zeta/4kT)/(ze\psi_\delta/4kT) \quad (5)$$

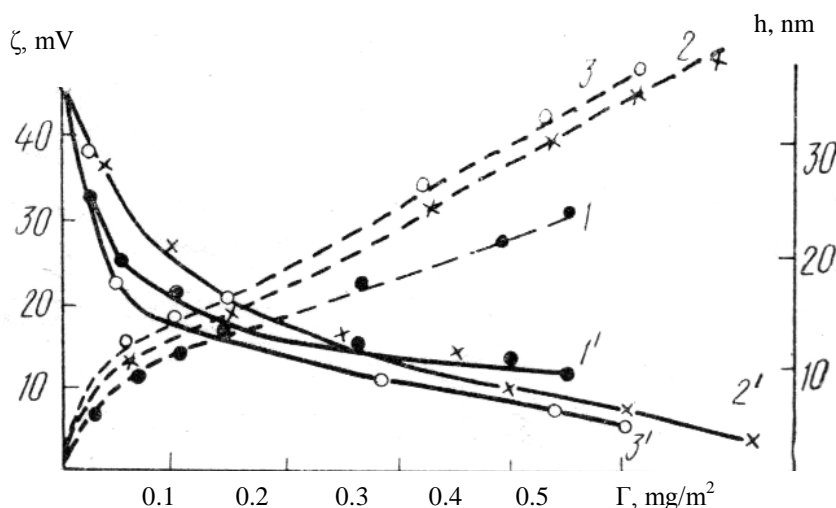
ahol κ a reciprok Debye sugár, h az EKR diffúz részének vastagsága a Stern-réteg határától a hasadási síkig, ζ a részecskék elektrokinetikai potenciálja adott h -nál, ψ_δ a Stern potenciál (itt feltételeztük, hogy $\psi_\delta \approx \zeta_0$, ahol ζ_0 a polimer-nélküli részecskék "kiinduló" zéta-potenciálja), a többi szimbólum jelentése a szokásos. E koncepció szerint a polimer-réteg vastagsága $d=h+\delta$ (ahol δ a Stern réteg vastagsága $\approx 0.4 \text{ nm}$), tehát ez az a felülettől számított távolság, ahol a folyadék viszkozitása drámaian megváltozik. Az (5) képlet alkalmazása a számításoknál helytálló, mert a vizsgált rendszerekben vékony EKR-el volt dolgunk ($\kappa a \gg 1$, ahol a részecskesugár).

A 7. és 8. ábrák bemutatják a polimer-réteg vastagságokat az adszorbeált polimer-mennyiségének függvényében, melyeket a $\Gamma(C_{\text{pol}})$ és $\zeta(C_{\text{pol}})$ összefüggések alapján konstruáltunk. Látható, hogy a polimer rétegek vastagsága az adszorpcióval

növekszik, elérve a nagy molekulatömegű PEO esetében a 30-35 nm-t a latex felületén és kb. 50-60 nm-t a grafitrészecskék felületén. Figyelembe véve a száraz PEO sűrűségét (1.24 g.dm^{-3}), a hidratált ismétlődő egység térfogatát ($0.059 \text{ nm}^3 / 12/$), $\Gamma=1 \text{ mg.m}^{-2}$ adszorpciónál egységnyi felületre eső $M=3 \times 10^6$ tömegű PEO monomer egységeinek számát (1.4×10^{19}) és ehhez a felülethez tartozó monomer egységek által elfoglalt térfogatot ($1.4 \times 10^{19} \times 0.059 \text{ nm}^3 = 8.3 \times 10^{17} \text{ nm}^3$), könnyű kiszámolni, hogy 30 nm vastagságú rétegben a monomer egységek a részecskét körülvevő réteg térfogatának csak a kb. 3 %-át foglalják el. Ez azt jelenti, hogy ilyen alacsony térfogati törtnél: 1. az adszorpciós rétegben az elektrooszmotikus csúszás elhanyagolható, és 2. az ionok mobilitása ebben a rétegben nincs jelentősen lecsökkentve, azaz a polimerrel borított részecskék felületi vezetőképessége elég nagy ahhoz, hogy biztosítsa a feltételeket a részecskék gyors mozgásához erős elektromos terekben.



7. ábra. Polisztirol részecskék elektrokinetikai potenciálja (1, 2) és a polimer-réteg vastagsága (1', 2') az adszorbeált PEG (1, 1') és PEO (2, 2') mennyiségének függvényében



8. ábra. Grafitrészecskék elektrokinetikai potenciálja (1, 2, 3) és a polimer-réteg „elektrokinetikai” vastagsága (1', 2', 3') az adszorbeált PEO $M = 3.5 \times 10^5$ (1, 1'), $M = 10^6$ (2, 2') és $M = 3 \times 10^6$ (3, 3') mennyiségének függvényében.

3.2. Adszorbeált polimert tartalmazó részecskék elektroforézise erős elektromos terekben

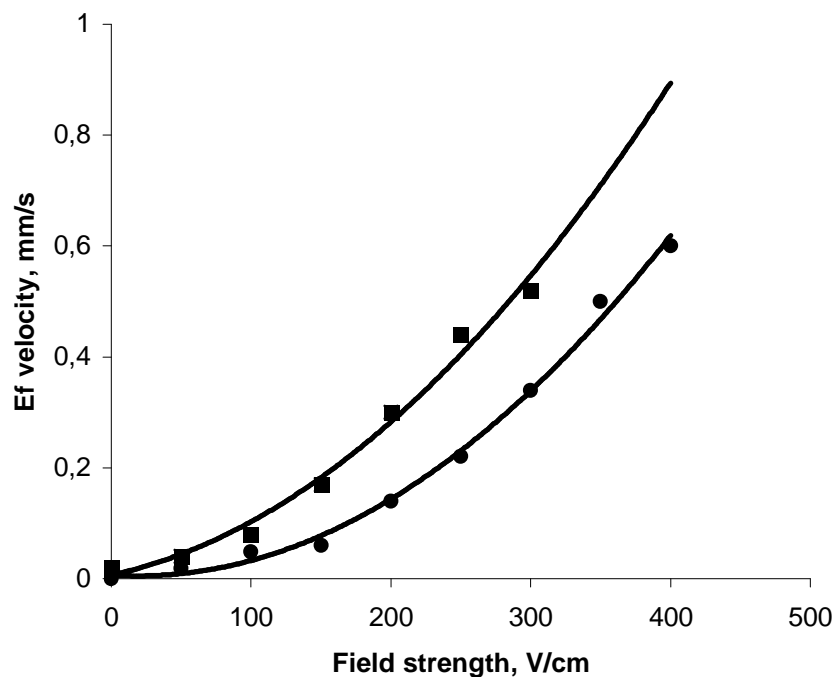
Adszorbeált polietilén oxidot és polivinil-pirrolidont tartalmazó latex, alumínium-oxid és grafit részecskék elektroforetikus sebességét az (erős) elektromos tér erősségének függvényében a 3. 9. és 10. ábrák mutatják be. Ezekből az alábbi fő következtetések vonhatók le /8/:

(1) Az "ef sebesség-térerősség" függvények a "csupasz" és polimerrel borított részecskék esetében hasonlóak, nevezetesen, a térerősség növekedésével a részecskék vándorlási sebessége fokozatosan (proporcionálisan) növekszik kb. 100 V/cm értékig, majd erősebb terekben a sebesség lényegesen gyorsabban emelkedik. Kb. 100-400 V/cm erősségű terekben az ef sebessége közelítően az E^3 törvény szerint növekszik. Ez azt jelenti, hogy elképzeléseink az ef sebesség gyors növekedéséről az E -vel erős elektromos terekben a részecskéken képződő "nettó" töltés következtében érvényes polimerrel borított részecskék esetében is.

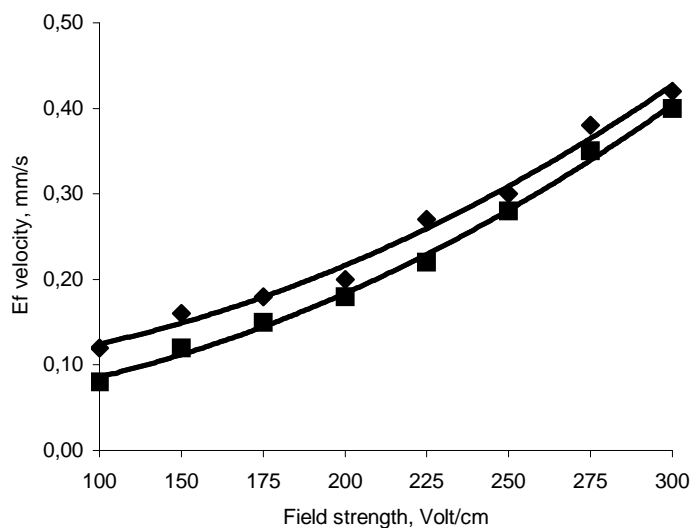
(2) $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ adszorbeált polimert tartalmazó részecskék ef sebessége valamivel kisebb, mint a "csupasz" részecskék esetében és a $V_{ef}(E)$ függvények gyors növekedése polimerrel borított részecskéknél erősebb elektromos térben figyelhető meg, mint a polimer nélküli részecskék esetében. Ugyanakkor a polimer-adszorpció

által okozott *ef* sebesség-csökkenés sokkal kisebb erős elektromos terekben, mint gyenge térben. Mint említettem, az *ef* sebesség és PS részecskék ζ -potenciálja a polimeradszorpció (Γ) 0-tól 1 mg.m^{-2} -ig való változásakor $V=6 \text{ V/cm}$ erősségű térben csaknem egy nagyságrenddel csökken, míg az a csökkenés 200 V/cm erősségű térben csak kb. kétszeres ($0,15 \text{ cm/s}$ -tól $0,3 \text{ cm/s}$ -ig) és erősebb elektromos terekben még ennél is kisebb. Hasonló viselkedést mutatnak a grafitrészecskék is: a ζ -potenciál és *ef* sebesség kb. 10-s csökkenése a PEO adszorpciója során 0-tól $0,8 \text{ mg.m}^{-2}$ -ig gyenge terekben és a sebesség csak kb. 30-50% -os csökkenés erős terekben, kezdve kb. 100 V/cm -től. Ez alátámasztja a fent ismertetett elképzeléseinket arról, hogy az adszorbeált nemionos polimerek hatása a részecskék elektroforézisére gyenge elektromos terekben a hasadási sík oldal felé való eltolódásával hozható összefüggésbe, míg az erős terekben megfigyelhető sokkal gyengébb effektusok, azaz sokkal kisebb *ef* sebesség-csökkenés az adszorbeált polimer-szegmensek által okozott kismértékű felületi vezetés-csökkenésre vezethető vissza.

(3) a PS részecskék “köbös” elektroforézise erős elektromos terekben (100 V/cm felett) a részecskék sugarának emelkedésével növekszik (ábra), jó összhangban az általunk kidolgozott elmélet következtetéseivel, lásd az (5) egyenletet. Ez is egy bizonyítéka annak, hogy a kifejlesztett nem lineáris elektroforézis elmélete nemcsak a viszonylag nagyméretű kolloidrészecskékre, hanem polimerrel borított részecskékre is érvényes.



9. ábra. Grafitrészecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér erősségétől tiszta vízben (felső görbe) és $1,0 \text{ mg.m}^{-2}$ PEO-t tartalmazó részecskék esetében (alsó görbe). Részecskeméret- 50 mkm



10. ábra. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér erősségétől tiszta vízben (felső görbe) és 1 mg.m^{-2} adszorbeált PVP esetében (alsó görbe). Részecskeméret 250 mkm

4. Az elektrokinetikai potenciál számítására használt Smoluchowski egyenlet alkalmazhatóságáról

Az elektroforetikus sebesség mérésekből leggyakrabban a részecskék elektrokinetikai potenciál értékét számítják, melyet a felületek, sejtek jellemzésére, kolloidstabilitási számításoknál stb. alkalmaznak. A zéta-potenciált az esetek döntő többségében a klasszikus Smoluchowski egyenlet alapján számítják [1, 2, 13]. Ugyanakkor az irodalomban közölt értékek aránylag ritkán használhatók az EKR mennyiségi leírására, mert a szerzők legtöbbször nem vették figyelembe az elektrokinetikai potenciált lényegesen befolyásoló tényezőket, olyanokat, mint hidrodinamikailag kevésbé mozgékony rétegek képződését határfelületeken, a szilárd felületek egyenetlenségét és a kettősréteg polarizációját külső elektromos térben [1, 2, 4]. Mi az utóbbit vesszük részletesen szemügyre. Tanulmányunkban [14] vizsgáltuk azokat a feltételeket, melyeknél a zéta-potenciál számítható az ef mozgékonyság adataiból a klasszikus elméletek alapján, ill. amikor ezek a számítások helytelen eredményekhez vezetnek/vezetnek.

Összegezve a tanulmányunk fő elképzeléseit, elmondható, hogy: (1) az irodalomban található nagyszámú adat a diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciáljáról sok esetben nem helytálló, mert a szerzők a ζ -potenciál számításánál nem vették figyelembe az EKR polarizációját, (2) az elektrokinetikai potenciál számításoknál nem elegendő az EKR hidrodinamikailag mobil részében lévő ionfelhő polarizációjának figyelembevétele (Wiersema módszere szerint), mert a reális kolloidrendszerek többségében az ellenionok döntő hányada a Stern-réteg és hasadási sík között elterülő immobilizált folyadékrétegben található, (3) az EKR teljes diffúz rétegében lokalizált ionfelhő polarizációjának figyelembevétele $Du > 1$ feltételnél kötelező, ebben az esetben a pontos ζ -potenciálszámításokhoz (pl. a Dukhin-Semenikhin összefüggésből) szükséges a Stern-potenciál értékének ismerete, ami független felületi vezetés vagy dielektromos permittivitás- szórási mérések alapján határozható meg.

Irodalom

1. S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, Elektroforez (in Russian), Nauka, Moscow, 1976.
2. S. Barany, *Adv. Colloid a. Interface Sci.* 75 (1998) 45.
3. V. Shilov, S. Barany, C. Grosse, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 104 (2003), 159.
4. S.S. Dukhin, V.V. Shilov, Surfactant Science Series v. 106. *"Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis"* (A.V. Delgado, Ed.). Marcel Dekker, NY-Basel, 2001, 55-68
5. S Barany, Ya. A. Babich, A. A. Tarovsky, N.A. Mishchuk, *Colloids Surf. A*, 68 (1992) 141.
6. S. Barany, N.A. Mishchuk, D. Prieve, *J. Colloid a. Interface Sci.* v.207 (1998) 240.
7. S. Barany, F. Madai, V. Shilov, *Progress in Colloid a. Polymer Sci.* v. 128, (2004) 14.
8. S. Barany, V. Shilov, F. Madai, *Colloids Surf.,A*, 300 (2007) 353-358.
9. S. Barany, Platonov B.E., *Russian Chem. Review*, 50 (1981) 88.
10. Bárány S. Polimerek diszperz rendszerekben *A Kémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó*, 88. Köt., 2000, 1-162 ol.
11. L.K. Koopal, J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 895.
12. A. A. Baran, I.I. Kocherga, I. Solomentseva, *Kolloidn. Zhurn. (Colloid J.)* 39 (1977) 9.
13. R. J. Hunter, *Zeta-potential in colloid science: principles and applications*, Academic Press, New York, 1981.
14. Bárány S., *Magyar Kémiai Folyóirat- Közlemények*, 111 évf. (2005) 105.